

temperature range	$k \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$	$k_{298} \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$	reference
394 – 517 °K	$2 \times 10^{12} \times \exp(-6200/R T)$	5.8×10^7	^{7a}
1500 – 1700 °K	$1.7 \times 10^{13} \times \exp(-7500/R T)$	5.5×10^7	^{7b}
412 – 755 °K	$8.3 \times 10^{12} \times \exp(-7100/R T)$	5.2×10^7	^{7c}
450 – 670 °K	$3.8 \times 10^{12} \times \exp(-7000/R T)$	2.8×10^7	^{7d}
300 – 910 °K	$1.4 \times 10^{13} \times \exp(-7900/R T)$	2.3×10^7	^{7e}
280 – 333 °K	$3.3 \times 10^{12} \times \exp(-6400/R T)$	6.7×10^7	this work

Table 1.

$k_2 = 1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$ does not depend on the temperature. With the present results at 100 km height where $T = 208 \text{ }^\circ\text{K}$ and $(\text{O}_2) = 2 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$ has been reported⁹ a nitric oxide concentration of $(\text{NO}) = 10^5 \text{ molecules/cm}^3$ would be predicted. This number is much too small compared with the measured value⁴ 6×10^7 . Providing the same loss process of NO by reaction (2) is active, the O_2^+ mechanism³ would determine $(\text{NO}) \leq 5 \times 10^{-5} (\text{O}_2^+) \times (\text{N}_2)/(N)$. With⁹

⁹ CIRA, International Reference Atmosphere, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1965.

$(\text{N}_2) = 8 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$ a ratio of $(\text{O}_2^+)/(N) \geq 0.1$ could explain the NO concentration at 100 km and lower heights. Unfortunately, there exist no reliable measurements of (N) in the upper atmosphere. The $(\text{O}_2^+)/(N)$ ratio from a recent calculation² gives some support for the O_2^+ mechanism. Another possible way of explaining the high NO concentration would be the inclusion of non-thermalised educts for reaction (1).

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

Gegenstromelektrolytische Gewinnung von reinem Calcium aus geologischem Material

B. A. BILAL

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. 24 a, 1281–1283 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Mit Hilfe der Gegenstromelektrolyse wurde das Calcium geologischer Proben von den sonst schwer zu entfernen Spuren der Begleitelemente Sr, Ba, Na und Mn in einem einzigen Arbeitsgang derart getrennt, daß sie aktivierungsanalytisch nicht mehr nachweisbar waren.

Auf die Eignung der Methode zur Trennung und Reindarstellung von Substanzen für die Aktivierungsanalyse wird besonders hingewiesen.

Bei der aktivierungsanalytischen Untersuchung des Calciumisotopenverhältnisses im geologischen Material stellte sich die Notwendigkeit heraus, das Calcium von den wegen ihres großen Anteils an der gesamten Aktivität störenden Spuren der Begleitelemente Sr, Ba, Na und Mn zu trennen.

Durch Einsatz der Gegenstromelektrolyse, auf deren Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Aktivierungsanalyse bereits in früheren Arbeiten^{1, 2} hingewiesen wurde, konnte das Calcium, im Gegensatz zu den weniger erfolgreichen chemischen Methoden, von den Verunreinigungen derart getrennt werden, daß diese aktivierungsanalytisch nicht mehr nachweisbar waren.

Dieses Verfahren nutzt die Beweglichkeitsunterschiede der Ionen zu ihrer Trennung aus und ermöglicht in den meisten Fällen ein aus mehreren chemisch verschie-

denen Komponenten bestehendes Gemisch in einer einzigen Arbeitsstufe in seine spektralreinen Bestandteile zu zerlegen. Das ist besonders für den Einsatz im Bereich der Aktivierungsanalyse von großem Vorteil, da man dadurch in der Lage ist, sowohl die störenden Elemente vor der Aktivierung, wie in dem hier behandelten Problem, zu trennen, als auch die verschiedenen Komponenten nach der Aktivierung so zu isolieren, daß eine simultane Bestimmung ihrer Aktivität möglich ist.

Voraussetzung für eine vollständige Trennung ist allerdings das Vorhandensein eines nennenswerten Betrages des relativen Beweglichkeitsunterschiedes der Komponenten. Das ist bei den meisten chemisch verschiedenen Ionen der Fall. In einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei den Ionen der Lanthaniden, sowie bei den Ionenpaaren Rb^+/Cs^+ , K^+/NH_4^+ und $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ist der relative Unterschied in der Beweglichkeit der „freien“ Ionen so klein, daß er mit demjenigen der Isotope vergleichbar ist. Eine vollständige Trennung ist hier nur dann möglich, wenn sich zusätzliche Effekte wie Unterschiede in den Konstanten der Dissoziations- und Komplexbildungsgleichgewichte in homogener Phase für die Trennung ausnutzen lassen. Dieser günstige Umstand bietet sich bei starken Elektrolyten erst beim Arbeiten im Bereich hoher Konzentration an, in denen die komplexgebundenen Anteile der zu trennenden Ionen in nennenswerten Betrag am Gleichgewicht beteiligt sind.

Mit Hilfe eines Kapillartrennrohres² oder einer Trennkammer³ ist es möglich, in einem Konzentrationsbereich bis zu über 1 N bei gleichzeitiger hoher Trennschärfe zu arbeiten und die damit verbundenen großen Vorteile zu nutzen.

¹ K. WAGENER, HMI-B 44 [1965].
² K. WAGENER u. B. A. BILAL, Z. Naturforsch. 21 a, 1352 [1966].

³ B. A. BILAL, Dissertation, Technische Universität, Berlin 1966.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Experimentelles

In der in Abb. 1 gezeigten und in ³ ausführlich beschriebenen Trennkammer wurde die zu reinigende Calciumlösung als Calciumacetat der Gegenstromelektrolyse unterworfen. In die zunächst mit konstanter Rate von 5 m Essigsäure durchströmte Trennkammer gibt man bei angelegter Spannung das Calciumacetat in Form einer gesättigten Lösung langsam hinein, und

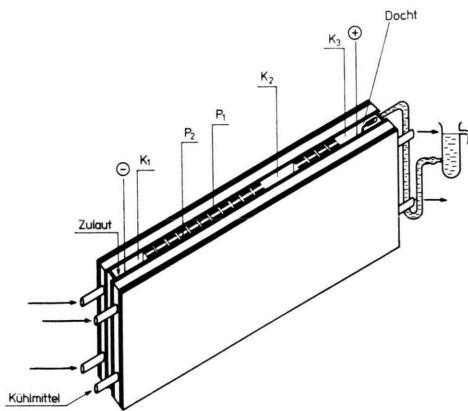


Abb. 1. Trennapparatur. Eine aus zwei parallelen, senkrecht stehenden, von außen gekühlten Platten P_1 und P_2 bestehende Trennkammer. In den Quervertiefungen sind Diaphragmen angebracht.

zwar in die Kathodenkammer K_1 . Durch geeignete Wahl des Verhältnisses Stromstärke/Durchflußrate wurde eine stationäre Konzentration von 1 N eingestellt. Die Salzverteilung reicht (von der Kathodenkammer ausgehend) bis in die Strecke zwischen der Abreicherungskammer K_2 und der Anodenkammer K_3 .

Folgende experimentellen Daten wurden gewählt:

Durchflußrate	6 ml/h
Spannung	800 Volt
Stromstärke	240 mA.

Nach einigen Stunden war die Trennung beendet, und aus den Kammern K_1 und K_2 wurde je 0,1 ml der Lösung entnommen und 3 Stunden lang im Reaktor mit einem Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ aktiviert. Die γ -Aktivitätsmessung wurde mit einem Germanium(Lithium)-Halbleiterdetektor in Verbindung mit einem 1024-Kanal-Impulshöhenanalysator durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 2 und 3 zeigen im gleichen logarithmischen Maßstab die Spektren der ungereinigten bzw. der gereinigten Proben. Bis auf das Mn^{2+} , das bei der kurzen Trenndauer noch mit einem winzigen Anteil (10^{-3} der ursprünglichen Menge) vorhanden ist, sind alle anderen Verunreinigungen nicht mehr festzustellen.

Tabelle 1 und 2 zeigen eine Übersicht über die den Tabellenwerken ⁴ entnommenen Werte der Äquivalentleitfähigkeit der betrachteten Ionen bei „unendlicher“

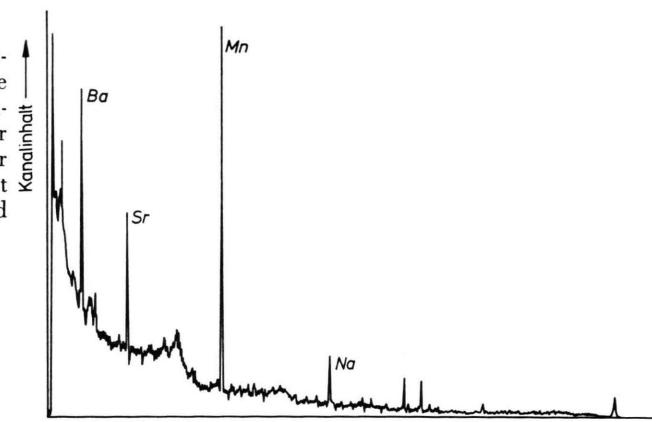


Abb. 2. γ -Spektrum der ungereinigten Lösung.

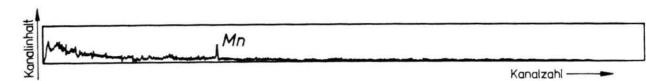


Abb. 3. γ -Spektrum der gereinigten Lösung.

Verdünnung bzw. der Äquivalentleitfähigkeit ihrer Acetate in verschiedenen Konzentrationen. Die Werte gelten für 18 °C.

Äquivalentleitfähigkeit bei $C=0$ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2/\text{g-Äquiv.}$]

Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Na^+	Mn^{2+}
51,41	51,66	55,15	43,5	44,2

Tab. 1. Äquivalentleitfähigkeit der Ionen bei „unendlicher“ Verdünnung.

c [g-Äquiv./L]	Λ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2/\text{g-Äquiv.}$]		
	Ca-Acetat	Sr-Acetat	$\Delta\Lambda$
0	84,08	84,2	0,2
0,001	79,6	80,1	0,5
0,01	71,9	72,8	0,9
0,1	54,0	56,7	2,7
0,2	46,9	50,6	3,7
0,3	42,4	46,0	3,6
0,5	36,3	40,2	3,9
1,0	26,3	30,9	4,6
2,0	15,5	18,8	3,3

Tab. 2. Äquivalentleitfähigkeit der Ca- und Sr-Acetate in verschiedener Konzentration.

Die relative Beweglichkeitsdifferenz der Ba^{2+} , Na^+ und Mn^{2+} einerseits und Ca^+ andererseits beträgt (bezogen auf die Beweglichkeit des den Hauptanteil des Gemisches bildenden Ca^{2+}) 6–12%. Mit relativ wenig Aufwand läßt sich dieser Elementareffekt auch im Bereich geringer Konzentration ($\sim 10^{-2}$ N) so vervielfachen.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Band II, Teil 7.

fachen, daß eine vollständige Trennung dieser Komponenten erzielt werden kann.

Anders sind die Verhältnisse bei Ca^{2+} und Sr^{2+} . Der Elementareffekt der „freien“ Ionen ist hier kleiner als 1%, und der zu erzielende Trennfaktor kann nur durch einen exponentiell steigenden Aufwand verbessert werden. Es ist deshalb lohnender, durch Vergrößern des Elementareffektes die Trennergebnisse zu verbessern.

Eine Betrachtung der tabellierten Werte der Äquivalentleitfähigkeit des Ca- und Sr-Acetats kann zur Ermittlung der Konzentration dienen, bei der der Elementareffekt am größten ist. Diese Werte stellen ein Maß für das Produkt aus der Ionenbeweglichkeit und dem Dissoziationsgrad dar. Läge ein Gemisch aus Ca- und Sr-Acetat vor, in dem beide Ionen gleich große Molenbrüche besäßen, so wäre der Elementareffekt bei

der Konzentration am größten, bei der der Unterschied in der Äquivalentleitfähigkeit einen maximalen Wert hat. Die Strontiumionen sind aber in einer viel kleineren Konzentration als die Calciumionen vorhanden. Die Verschiebung ihres Komplexbildungsgleichgewichts ist mit steigender Salzkonzentration deshalb geringer, weil die Verschiebung praktisch von der Acetationenkonzentration bewirkt wird. In diesem Fall nimmt der Elementareffekt mit abnehmender Äquivalentleitfähigkeit des Ca-Acetats zu, so daß die Trennung mit steigender Konzentration günstiger wird. Eine Bedingung deren Erfüllung für die Selbststabilisierung der Elektrolyse notwendig ist, muß bei der Wahl der Konzentration beachtet werden, nämlich, daß dort die spezifische Leitfähigkeit mit der Konzentration immer noch zunimmt. Das trifft für Ca-Acetat bis zu einer Konzentration von maximal 2 N zu.

Messung von Filtertransmissionen und Linearität von Photovervielfächern

F. KARSTENSEN und H. J. KUSCH

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 24 a, 1283—1284 [1969]; eingegangen am 28. Juni 1969)

Zur Vermessung von Filtertransmissionen werden oft Photovervielfacher in der Weise verwendet, daß das Verhältnis der Anodenströme für die beiden Fälle, daß sich das zu messende Filter im Strahlengang des auf die Kathode fallenden Lichtes befindet oder nicht, gleich der Transmission des Filters gesetzt wird. (Die selbstverständliche Berücksichtigung des Dunkelstromes wird hier und im folgenden nicht ausdrücklich erwähnt.) Dieses Verfahren ist jedoch nur richtig, wenn der Anodenstrom des Photovervielfachers linear vom Lichtstrom auf die Kathode abhängt. Bei genauen Messungen (relative Genauigkeit $< 1\%$) sind die bekannten Nichtlinearitäten¹⁻³ von Photovervielfachern nicht mehr zu vernachlässigen. Die Messung einer Filtertransmission setzt dann die Kenntnis der nichtlinearen Abhängigkeit des Anodenstromes vom Lichtstrom bei dem verwendeten Photovervielfacher voraus. Zur Messung dieser Nichtlinearität wird eine eigene Meßanordnung benötigt. Im allgemeinen wird es daher vorzuziehen sein, die Messung bei verschiedenen, jeweils verkleinerten Lichtintensitäten, d. h. bei stufenweise verkleinerten Anodenströmen, zu wiederholen und die Meßergebnisse auf den Anodenstrom Null zu extrapolieren⁴.

Die Verfasser bestimmten die Transmission eines Platin-Rhodium-Graufilters mit 14-stufigen und 10-stufigen Photovervielfachern verschiedener Hersteller. Dabei stellte sich heraus, daß nur dann Meßwerte zu er-

halten waren, die unabhängig von der verwendeten Lichtintensität waren, wenn die Anodenströme in der Nähe des Dunkelstromes lagen. Dann ergaben sich Werte für die Transmission des Filters auch unabhängig vom jeweils verwendeten Photovervielfacher. Bei den Messungen wurden die üblichen Vorsichtsmaßregeln (Temperaturkonstanz der Photokathode, Filter im parallelen Strahlengang, Verhinderung des Einflusses von Reflexionen usw.) angewendet.

Abb. 1 zeigt ein typisches Ergebnis für einen Philips DUVF 56-Photovervielfacher, der bei einem Querstrom im Spannungsteiler zur Dynodenversorgung von etwa 3 mA bei 2,0 kV Spannung betrieben wurde. Die Stromverstärkung war etwa $5 \cdot 10^6$. In Abb. 1 ist die gemessene Filtertransmission mit dem einfachen statistischen Fehler der Meßreihen als Funktion des jeweils maximalen Anodenstromes (d. h. kein Filter im Strahlengang) aufgetragen.

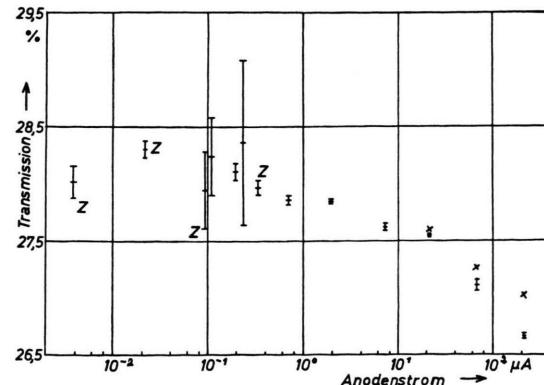


Abb. 1. Gemessene Filtertransmission als Funktion des Anodenstromes des Photovervielfachers. Erläuterungen im Text.

¹ F. MARSHALL, J. COLTMAN u. L. HUNTER, Rev. Sci. Instr. **18**, 504 [1947].

² W. HERMANN, Z. Naturforsch. **12a**, 1006 [1957].

³ G. KORTÜM u. H. MAIER, Z. Naturforsch. **8a**, 235 [1953].

⁴ H. KUNZ, Dissertation, Technische Hochschule Hannover: „Über ein photoelektrisches Normalpyrometer mit quasikonstanter Empfängerempfindlichkeit und Sektorschwächung für den Bereich 650 °C bis 3700 °C“, S. 91 ff.